

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-245906

(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl.

C09D 5/14

B05D 7/14

C09D161/32

C09D167/02

C09D183/04

(21)Application number : 07-049478

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.1995

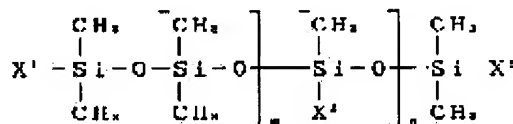
(72)Inventor : TANAKA SHOICHI  
NAKANO TAKASHI

## (54) COATING COMPOSITION CAPABLE OF FORMING COATING FILM HAVING EXCELLENT STAIN-RESISTANCE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a coating composition containing respective specific resin composition, silicone compound and amine-neutralized sulfonic acid compound at specific ratios, having excellent impact resistance and coating property and useful for the production of coated metal plate, etc.

**CONSTITUTION:** This coating composition contains (A) 30-90 pts.wt. of a hydroxyl-containing polyester resin having a number-average molecular weight of 1,000-35,000, a glass transition temperature of -10 to +80°C and a hydroxyl value of 3-160mgKOH/g, (B) 10-70 pts.wt. of a melamine resin containing ≥3 methyl-etherified methylol groups per one triazine nucleus on an average and having a number-average molecular weight of ≤1,000 (the sum of A and B is 100 pts.wt.), (C) 0.2-3.0 pts.wt. (in terms of sulfonic acid compound) of a curing catalyst consisting of an amine-neutralized product of a sulfonic acid compound such as p-toluenesulfonic acid and (D) 1-20 pts.wt. of a silicone compound of formula (X1 to X3 are each a 1-4C organic group, etc., containing at least one kind of functional group selected from hydroxy group, carboxy group, epoxy group, etc.; (m) is 10-300; (n) is 0-290; m+n is 10-300).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245906

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/14	P Q M		C 0 9 D 5/14	P Q M
B 0 5 D 7/14			B 0 5 D 7/14	Z
C 0 9 D 161/32	P H K		C 0 9 D 161/32	P H K
167/02	P L B		167/02	P L B
183/04	P M U		183/04	P M U
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-49478

(22) 出願日 平成7年(1995)3月9日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社  
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 田中 正一

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 中野 多佳士

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(54) 【発明の名称】 耐汚染性に優れた塗膜を形成可能な塗料組成物

(57) 【要約】

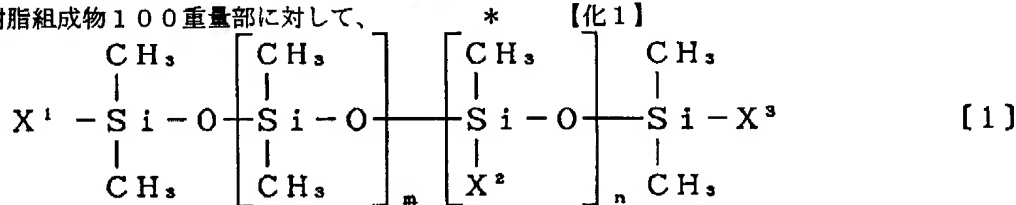
【目的】 耐衝撃性および高度の耐汚染性に優れた塗膜を形成できる塗料を得る。

【構成】 (A) 水酸基含有ポリエステル樹脂30～90重量部と、(B) トリアジン核1個当りメチルエーテル化されたメチロール基を平均3個以上有し、且つ数平均分子量が1,000以下であるメラミン樹脂10～70重量部、とからなる樹脂組成物100重量部に対して、(C) 硬化触媒として、スルホン酸化合物のアミン中和物を、該スルホン酸化合物の量に換算した値で0.2～3.0重量部及び(D) 官能基として、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる少なくとも1種を有し、ポリジメチルシロキサン鎖を主体とするシリコン化合物1～20重量部を含有することを特徴とする塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

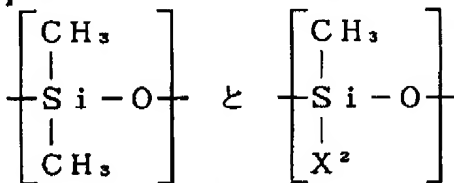
【請求項1】 (A) 水酸基含有ポリエステル樹脂 30～90重量部と、

(B) トリアジン核1個当りメチルエーテル化されたメチロール基を平均3個以上有し、且つ数平均分子量が1,000以下であるメラミン樹脂10～70重量部、とからなる樹脂組成物100重量部に対して、



〔式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素原子数1～8の有機基、又はメチル基を表し、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  のうちの少なくとも1種が、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素原子数1～8の有機基であり、且つ  $m$  は、10～300の整数、 $n$  は、0～290の整数を表し、 $m$  と  $n$  との合計は10～300であり、繰り返し単位

## 【化2】



との配列順序は、ランダムであってもブロックであってもよい。]

【請求項2】 ポリエステル樹脂 (A) が、数平均分子量1,000～35,000、ガラス転移温度-10℃～80℃、水酸基価3～160mgKOH/gを有する樹脂である請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 硬化触媒 (C) が、p-トルエンスルホン酸のアミン中和物及びドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和物から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載の塗料組成物。

【請求項4】 一般式〔1〕で示されるシリコン化合物 (D) における  $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  が、水酸基もしくはカルボキシル基を有する炭素原子数1～8の炭化水素基、又はメチル基を表し、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  のうちの少なくとも1種が、水酸基又はカルボキシル基を有する炭素原子数1～8の炭化水素基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項5】 シリコン化合物 (D) における官能基の当量が、300～5,000であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の塗料組成物。

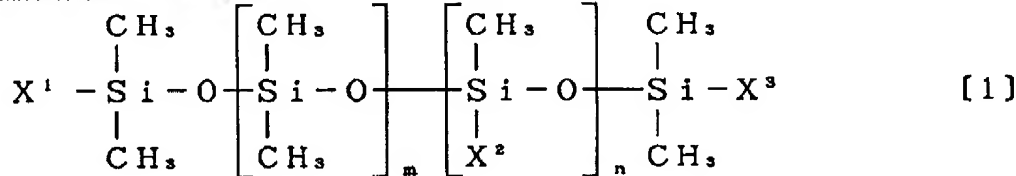
【請求項6】 水酸基含有ポリエステル樹脂 (A) が、

\* (C) 硬化触媒として、スルホン酸化合物のアミン中和物を、該スルホン酸化合物の量に換算した値で0.2～3.0重量部及び

(D) 下記一般式〔1〕で示されるシリコン化合物1～20重量部

を含有することを特徴とする塗料組成物。

## 【化1】



数平均分子量4,000～30,000、ガラス転移温度-5℃～35℃、水酸基価3～25mgKOH/gを有する樹脂であり、該水酸基含有ポリエステル樹脂 (A) 60～85重量部及び、

メラミン樹脂 (B) 15～40重量部、とからなる樹脂組成物100重量部に対して、

硬化触媒 (C) として、p-トルエンスルホン酸のアミン中和物及びドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和物から選ばれる少なくとも1種を、スルホン酸の量に換算した値で0.3～2.0重量部、及びシリコン化合物 (D) 1～20重量部を含有することを特徴とする請求項1に記載の塗料組成物。

【請求項7】 金属板上に、下塗塗膜を介して、又は介さずに、請求項1又は6に記載の塗料組成物の硬化塗膜が形成されてなることを特徴とする耐汚染性に優れた塗装金属板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐衝撃性に優れ、耐汚染性、特に油性インキ、蒸発して付着した油などを拭き取りによって容易に除去できる高度の耐汚染性に優れた塗膜を形成でき、かつ塗装性の良好な塗料組成物に関し、特に器物加工用の塗装鋼板に適した塗料組成物に関する。

## 【0002】

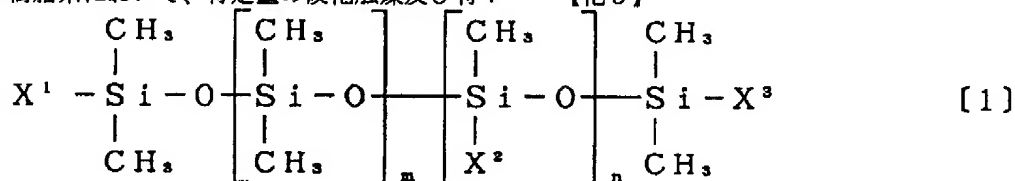
【従来の技術およびその課題】 従来、冷蔵庫や、レンジフード、換気扇、ガステーブルなどの厨房用品などの器物に加工される塗装鋼板用の上塗塗料としては、ポリエステル樹脂を基体樹脂とし、メラミン樹脂又はイソシアネート化合物を硬化剤とした組成物を樹脂成分とする有機溶剤型塗料や粉体塗料が知られており、なかでもポリエステル樹脂とメラミン樹脂、特にメチルエーテル化メチロールメラミン樹脂との混合物に硬化触媒を配合した塗料が多く用いられている。

【0003】 従来、レンジフード、ガステーブルなどの台所の厨房用品においては、蒸発し付着した油汚染物を除去するのに大きな労力を要していた。近年、この労力

を低減するために、付着した油污染物をティッシュペーパーなどで容易に拭き取り除去できる厨房用品が要求されてきている。

【0004】本発明者らは、特開平4-370172号公報において、耐汚染性を向上させる上塗塗料として、特定のポリエステル樹脂と大過剰のメラミン樹脂との樹脂系において、硬化触媒を大量に使用した塗料を提案した。しかしながら、この塗料から得られる塗膜は、付着した油性インクや油污染物を、エタノールなどの溶剤を付けた布でこすることによって除去することができるが、ティッシュペーパーでこすることによって容易に除去できるまでには至らないものであった。

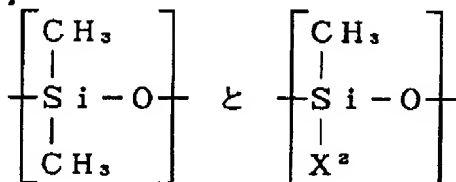
【0005】そこで本発明者らは、付着した油性インクや油污染物をティッシュペーパーなどで容易に拭き取り除去できる塗膜を形成できる塗料を得べく鋭意研究を行った結果、水酸基含有ポリエステル樹脂と特定のメラミン樹脂との樹脂系において、特定量の硬化触媒及び特\*



【0008】〔式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素原子数1~8の有機基、又はメチル基を表し、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  のうちの少なくとも1種が、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素原子数1~8の有機基であり、且つ  $m$  は、10~300の整数、 $n$  は、0~290の整数を表し、 $m$  と  $n$  との合計は10~300であり、繰り返し単位

【0009】

〔化4〕



【0010】との配列順序は、ランダムであってもブロックであってもよい。]

また本発明は、2. 水酸基含有ポリエステル樹脂 (A) が、数平均分子量4,000~30,000、ガラス転移温度-5℃~35℃、水酸基価3~25mgKOH/gを有する樹脂であり、該水酸基含有ポリエステル樹脂 (A) 60~85重量部及び、メラミン樹脂 (B) 15~40重量部、からなる樹脂組成物100重量部に対して、硬化触媒 (C) として、p-トルエンスルホン酸のアミン

\* 定のシリコン化合物を配合してなる塗料によって上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、1.

(A) 水酸基含有ポリエステル樹脂30~90重量部と、(B) トリアジン核1個当りメチルエーテル化されたメチロール基を平均3個以上有し、且つ数平均分子量が1,000以下であるメラミン樹脂10~70重量部、とからなる樹脂組成物100重量部に対して、

(C) 硬化触媒として、スルホン酸化合物のアミン中和物を、該スルホン酸化合物の量に換算した値で0.2~3.0重量部及び (D) 下記一般式〔1〕で示されるシリコン化合物1~20重量部を含有することを特徴とする塗料組成物を提供するものである。

【0007】

〔化3〕

中和物及びドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和物から選ばれる少なくとも1種を、スルホン酸の量に換算した値で0.3~2.0重量部、及びシリコン化合物 (D) 1~20重量部を含有することを特徴とする上記項1に記載の塗料組成物を提供するものである。

【0011】さらに本発明は、3. 金属板上に、下塗塗膜を介して、又は介さずに、上記項1又は2に記載の塗料組成物の硬化塗膜が形成されてなることを特徴とする耐汚染性に優れた塗装金属板を提供するものである。

【0012】

【作用】本発明組成物において、(A) 成分であるポリエステル樹脂は、水酸基を含有するポリエステル樹脂であり、オイルフリーポリエステル樹脂、油変性アルキド樹脂、また、これらの樹脂の変性物、例えばウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂などのいずれであってもよい。

【0013】上記ポリエステル樹脂は、得られる塗膜の加工性、塗膜硬度、耐溶剤性、耐汚染性、及び樹脂の取扱い易さなどの観点から、数平均分子量1,000~35,000、ガラス転移温度-10℃~80℃、水酸基価3~160mgKOH/gを有することが好ましく、数平均分子量4,000~30,000、ガラス転移温度-5℃~35℃、水酸基価3~25mgKOH/gを有することがさらに好ましい。本発明において、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、示差熱分析 (DSC) によるものであり、また数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) によって、標準ポリスチレンの検量線を用いて測定したも

のである。

【0014】ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、加工性に重点を置く場合は、30℃以下であることがより好ましく、硬度に重点を置く場合は、15℃以上であることがより好ましい。

【0015】上記オイルフリーポリエステル樹脂は主に多塩基酸と多価アルコールとのエステル化物であって、多塩基酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、フマル酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などから選ばれた1種以上の二塩基酸およびこれらの酸の低級アルキルエステル化物が主に用いられ、必要に応じて安息香酸、クロトン酸、p-tert-ブチル安息香酸などの一塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキサトリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの3価以上の多塩基酸などが用いられ、多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタンジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じてグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコールを併用することもできる。両成分のエステル化又はエステル交換反応は公知の方法で行なえる。酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、およびこれらの酸の低級アルキルエステル化物が特に好ましい。アルキド樹脂は上記オイルフリーポリエステル樹脂の酸成分およびアルコール成分に加えて、油脂肪酸を公知の方法で反応せしめたものであって、油脂肪酸としては例えばヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、キリ油脂肪酸などがあげられる。アルキド樹脂の油長は30%以下が好ましい。

【0016】ウレタン変性ポリエステル樹脂は、上記オイルフリーポリエステル樹脂、又は上記オイルフリーポリエステル樹脂の製造の際の、酸成分およびアルコール成分を反応させて得られる低分子量のオイルフリーポリエステル樹脂を、ポリイソシアネート化合物と公知の方法で反応せしめたものである。またウレタン変性アルキド樹脂は、上記アルキド樹脂、又は上記アルキド樹脂製造の際の各成分を反応させて得られる低分子量のアルキド樹脂を、ポリイソシアネート化合物と公知の方法で反応せしめたものである。ウレタン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂を製造する際に使用するポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)、2, 4,

6-トリイソシアナトトルエンなどが挙げられる。

【0017】本発明組成物における(B)成分であるメラミン樹脂は、メチルエーテル化されたメチロール基の数がトリアジン核1個当たり平均で3.0個以上であり、且つ数平均分子量が1,000以下であるメラミン樹脂である。この条件を満たすことが、ポリエステル樹脂(A)との相溶性、得られる塗膜の耐汚染性、加工性などの点から必要である。

【0018】このメラミン樹脂(B)は、メラミンとホルムアルデヒドとの付加反応生成物(1量体又は多量体)であるメチロール化メラミン樹脂中のメチロール基の一部又は全部をメタノールでのみエーテル化したメチルエーテル化メラミン樹脂、及びメチロール化メラミン樹脂中のメチロール基の一部又は全部をメタノールと他の炭素数2~4のアルコール、例えばエタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールなどとの混合アルコールによって混合エーテル化したメラミン樹脂のいずれであつてもよい。

【0019】上記メラミン樹脂(B)の市販品としては、例えば、サイメル303、同325、同327、同350、同730、同736、同738 [いずれも三井サイテック(株)製]、メラン522、同523 [いずれも日立化成(株)製]、ニカラックMS001、同MX650 [三和ケミカル(株)製]、スミマルM-55 [住友化学(株)製]、レジミン740、同747 [いずれもモンサント社製]などのメチル化メラミン樹脂;サイメル232、同266、同XV-514 [いずれも三井サイテック(株)製]、ニカラックMX500、同MX600、同MS95 [いずれも三和ケミカル(株)製]、レジミン753、同755 [いずれもモンサント社製]などのメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂などを挙げることができる。

【0020】本発明組成物において、(C)成分である硬化触媒は、スルホン酸化合物のアミン中和物であり、前記ポリエステル樹脂(A)と上記メラミン樹脂(B)との硬化反応を促進するための触媒である。

【0021】スルホン酸化合物としては、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などの強度の酸であるスルホン酸化合物を挙げることができる。これらのスルホン酸化合物のうち、p-トルエンスルホン酸及び/又はドデシルベンゼンスルホン酸が好ましい。

【0022】スルホン酸化合物を中和するアミンとしては、スルホン酸化合物を中和でき、加熱硬化時に揮散するアミンであれば制限なく使用でき、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれであつてもよいが、1級アミンを使用すると塗膜が着色しやすく、3級アミンを使用すると塗膜表面にちぢみ(細かな凹凸模様)を発生し

やすくなるため2級アミンが好ましい。

【0023】好適な2級アミンの代表例としては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ $n$ -プロピルアミン、ジ $n$ -ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ $sec$ -ブチルアミン、ジアリルアミン、ジアミルアミン、 $N$ -エチル-1, 2-ジメチルプロピルアミン、 $N$ -メチルヘキシルアミン、ジ $n$ -オクチルアミン、ピペリジン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、モルホリン、2, 4-ルベチジン、2, 6-ルベチジン、3, 5-ルベチジン、ジメチルオキサゾリジン、3-ピペリジンメタノールなどが挙げられ、これらのうち、ジメチルオキサゾリジン、モルホリン、ジアルキルアミン、特にジイソプロピルアミン、ジ $n$ -プロピルアミン、ジ $n$ -ブチルアミン、ジイソブチルアミンが、低臭であること、及び得られる塗膜の耐汚染性の点から好ましい。

【0024】硬化触媒におけるスルホン酸化合物のアミンによる中和当量は、スルホン酸基1当量に対して、中和するアミンの量が0.2~1.1当量の範囲内にあることが好ましく、さらには0.5~1.0当量の範囲内にあることがより好ましい。スルホン酸化合物をアミンで中和していない場合は、得られる塗膜の耐汚染性が悪く、一方、中和当量が多すぎると得られる塗膜表面にちぢみが発生しやすくなる。硬化触媒を配合して塗料を製造するに際し、硬化触媒として、前もってアミン中和したものを使用してもよいし、スルホン酸化合物とアミンとを別々に配合し、塗料中でスルホン酸化合物のアミン中和物を形成させてもよい。

【0025】本発明組成物において、(D)成分であるシリコン化合物は、得られる塗膜の耐汚染性を向上させるために配合されるものであり、前記一般式〔1〕で示されるものである。

【0026】前記一般式〔1〕において、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ が表す水酸基、カルボキシ基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素原子数1~8の有機基としては、これらの官能基が置換したアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アラルキル基などの脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素基などを例示できる。

【0027】上記官能基が置換した有機基の具体例としては、例えば、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシペンチル、ヒドロキシヘキシル、ヒドロキシオクチル、ヒドロキシシクロヘキシル、(ヒドロキシメチル)シクロヘキシル、ヒドロキシフェニル、(ヒドロキシメチル)フェニルなどの水酸基を有する有機基；カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシペンチル、カルボキシヘキシル、カルボキシオクチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシフェニルなどのカルボキシ基を有する有機基；グリシジル、3, 4-エポキシブチル、

3, 4-エポキシシクロヘキシルなどのエポキシ基を有する有機基；メルカプトメチル、メルカプトエチル、メルカプトブチル、メルカプトペンチル、メルカプトヘキシル、メルカプトオクチルなどのメルカプト基を有する有機基を挙げることができる。

【0028】前記一般式〔1〕で示されるシリコン化合物(D)において、 $m$ が10未満では耐汚染性が十分でなく、一方、 $m$ が300を超えるとポリエステル樹脂

(A)との相溶性が低下し、塗料の安定性が劣化する。 $m$ と $n$ との合計が10未満では塗料塗装時に塗膜にハジキなどの塗膜欠陥が発生しやすくなり、また焼付けによって塗膜を硬化させる際にシリコン化合物が揮散しやすくなり、さらに塗膜の耐汚染性が十分でなくなり、一方、 $m$ と $n$ との合計が300を超えるとポリエステル樹脂(A)との相溶性が低下し、塗料の安定性が劣化する。

【0029】上記シリコン化合物(D)は、官能基を有しており塗膜形成時にポリエステル樹脂(A)やメラミン樹脂(B)と反応することができるので経時において塗膜から消失することがなく、且つメチルポリシロキサン部を主体としており表面張力が低いので、長期に亘って塗膜表面は優れた耐汚染性を発揮することができる。

【0030】本発明組成物における、ポリエステル樹脂(A)と、メラミン樹脂(B)との配合比率は、固相分重量比で、(A)/(B)が、30/70~90/10の範囲であり、好ましくは60/40~85/15の範囲である。(A)成分と(B)成分との合計100重量部中、(A)成分が30重量部未満では塗膜の耐衝撃性が極端に低下したり、塗膜にワレが生じ易くなり、一方、90重量部を超えると得られる塗膜の耐汚染性、硬度、耐溶剤性などが低下する。

【0031】本発明組成物における硬化触媒(C)であるスルホン酸化合物のアミン中和物の配合量は、ポリエステル樹脂(A)とメラミン樹脂硬化剤(B)との合計100重量部に対して、スルホン酸化合物のアミン中和物を、該スルホン酸化合物の量に換算した値で0.2~3.0重量部の範囲であり、好ましくは0.3~2.0重量部の範囲である。0.2重量部未満では得られる塗膜の耐汚染性が十分でなく、一方、3.0重量部を超えると塗膜の耐衝撃性が悪くなる。

【0032】本発明組成物におけるシリコン化合物(D)の配合量は、ポリエステル樹脂(A)と、メラミン樹脂(B)との合計100重量部に対して、1~20重量部、好ましくは2~10重量部である。シリコン化合物(D)の配合量が1重量部未満では耐汚染性が十分でなく、一方、20重量部を超えるとポリエステル樹脂(A)との相溶性が悪くなり塗料の安定性が低下する。

【0033】本発明塗料組成物は、上記(A)、(B)、(C)および(D)成分のみからなってもよいが、取扱い上、および塗装性の面などから通常、有



機溶剤が含有せしめられる。上記有機溶剤としては、上記(A)、(B)、(C)および(D)の各成分を溶解しないしは分散できるものが使用でき、具体的には例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系溶剤；トルエン、キシレン、高沸点石油系炭化水素などの炭化水素系溶剤；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤などが挙げられ、これらは単独で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0034】本発明塗料組成物は、顔料を含有しないクリア塗料として使用することができるが、着色顔料を含有するエナメル塗料としても使用できる。着色顔料としては塗料分野で使用できる着色顔料例えばシアニンプール、シアニングリーン、アゾ系やキナクリドン系などの有機赤顔料などの有機着色顔料；チタン白、チタンエロー、ベンガラ、カーボンブラック、黄鉛、各種焼成顔料などの無機着色顔料が使用できる。また、本発明組成物は、必要に応じてタルク、クレイ、シリカ、マイカ、アルミナ等の体質顔料、充填剤、添加剤、有機高分子粉体などを含有していてもよい。

【0035】本発明塗料組成物を塗装する被塗装物としては冷延鋼板、溶融亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、合金メッキ鋼板、アルミニウム板、ステンレス鋼板、銅板、銅メッキ鋼板、錫メッキ鋼板等の金属板又はこれらの金属板にリン酸塩系やクロム酸塩系などの表面処理を施した金属板が好適であるが、プラスチック、木材、セメント等にも適用可能であり、また上記塗料は、これらの被塗物に直接に、またはプライマー塗膜を介して塗装することができる。プライマーとしては、エポキシ系、ポリエステル系、アクリル系およびこれらの変性プライマーなどが挙げられ、加工性の面からポリエステルプライマーが特に好適である。

【0036】本発明塗料組成物の塗装方法は、カーテンフロー塗装、ロール塗装、浸漬塗装およびスプレー塗装などが可能であり、通常、乾燥した後の塗膜厚が5~30ミクロンの範囲内となるよう塗装される。また上記塗料の硬化は塗料が硬化する、温度一焼付時間の中から適宜設定できるがコイルコーティングなどによって塗装するプレコート塗装分野においては、通常、素材到達最高温度160~260℃で15~90秒の範囲、特に200~230℃で、30~70秒の範囲が好適である。

【0037】本発明塗料組成物は、耐汚染性に優れた塗膜を形成できるが、さらに加工性、塗膜硬度、耐溶剤性のいずれにも優れた塗膜を形成できる塗料であるためには、水酸基含有ポリエステル樹脂(A)が、数平均分子

35℃、水酸基価3~25mgKOH/gを有する樹脂であり、該水酸基含有ポリエステル樹脂(A)60~85重量部及び、メラミン樹脂(B)15~40重量部、からなる樹脂組成物100重量部に対して、硬化触媒(C)として、p-トルエンスルホン酸のアミン中和物及びドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和物から選ばれる少なくとも1種を、スルホン酸の量に換算した値で0.3~2.0重量部、及びシリコン化合物(D)1~20重量部を含有する塗料組成物であることが好ましい。

#### 【0038】

【発明の効果】水酸基含有ポリエステル樹脂とメチルエーテル基を有する特定のメラミン樹脂との樹脂系において、スルホン酸化合物のアミン中和物を硬化触媒として多く使用することによって、得られる塗膜は塗膜内部が密に架橋された塗膜を形成でき、塗膜内部に汚染物、例えば油性インクや油汚染物が浸透することがなく汚染物による跡が残らない塗膜を形成できる。また特定のシリコン化合物を配合することによって塗膜表面の表面張力が低くなり汚染物、例えば油汚染物や、より除去が困難な油性インクがはじかれて付着した汚染物をティッシュペーパーなどで容易に拭き取り除去することができる。得られる塗膜の耐汚染性が優れる理由の一つとして、加熱硬化時に硬化触媒中のアミンの脱離、塗膜表面への移動によって耐汚染性の良好なメラミン樹脂やシリコン化合物の塗膜表面への配向が促進されることが考えられる。また使用するシリコン化合物は官能基を有しており、他の樹脂成分と反応するので塗膜から消失することがなく、長期に亘って優れた耐汚染性を発揮できる。

【0039】本発明組成物は、耐衝撃性に優れ、かつ極めて耐汚染性に優れた塗膜を形成できるので特に耐汚染性を要求されるレンジフード、換気扇、ガステーブルなどの器物加工用の塗装鋼板上用塗料として好適である。

【0040】また本発明組成物は、各成分の種類、量を適宜選択することによって耐衝撃性、耐汚染性の他に、さらに加工性、塗膜硬度、耐溶剤性のいずれにも優れた塗膜を形成できる塗料とすることができる。

#### 【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとする。

#### 【0042】実施例1~9および比較例1~5

後記表1に示す組成配合にて、塗料化を行ない各上塗り塗料を得た。厚さ0.5mmのリン酸亜鉛処理電気亜鉛メッキ鋼板上に関西ペイント社製KPカラー8620プライマー(プレコート鋼板用ポリエステル系プライマー)を乾燥膜厚が5μmとなるよう塗装し、素材到達温度220℃となるよう45秒間焼付け、プライマー塗装鋼板を得た。このプライマー塗装鋼板上に上記のようにして得た各上塗り塗料をバーコートにて乾燥膜厚が約18

10

20

30

40

50

μm となるよう塗装し、素材到達最高温度が220℃となるよう60秒間焼付けて各上塗塗装鋼板を得た。得られた塗装鋼板について各種試験を行なった。

【0043】その試験結果を表2に示す。なお表1におけるポリエステル樹脂およびメラミン樹脂およびシリコン化合物の量は、固形分重量による表示であり、硬化触媒の量は、それぞれのスルホン酸化合物の量に換算して重量表示した。なお、実施例および比較例の塗料化に際\*

表1

			実 施 例									比 較 例				
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
ポリエステル樹脂	KS-1440V	(※1)	70						50	85		70		70	70	70
	KS-1730V	(※2)		70									70			
	KS-1860V	(※3)			60						60					
	KS-1450V	(※4)				80										
	KS-1640V	(※5)					70									
	KS-1390V	(※6)						70			20					
メラミン樹脂	ニカラックMX500	(※7)	30		40						30	30		30		
	ニカラックMX600	(※8)				20			50							
	ニカラックMX95	(※9)					30									
	サイメル303	(※10)		30						15			30			
	サイメル327	(※11)						30								
	ニカラックMX430	(※12)													30	
	ユーバン20SE	(※13)														30
シリコン化合物	KF-102	(※14)					3.0									
	X-22-162A	(※15)		3.0					3.0							
	KF-6001	(※16)			2.0											
	X-22-170B	(※17)	3.0			5.0				8.0	3.0			3.0	3.0	3.0
	X-22-167B	(※18)						3.0								
硬化触媒	PTSA中和物	(※19)	1.0		1.2	0.8			1.8	0.5	1.0	1.0		0.1	1.0	
	DBSA 中和物	(※20)		1.0			1.0	1.0					1.0			
顔料	チタン白		80	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90

【0045】

※30※【表2】

表2

			実 施 例									比 較 例				
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
試験項目	耐汚染性	テスト-1	0.4	1.0	0.4	0.8	1.0	0.8	0.3	1.0	0.3	1.4	2.0	3.0	1.0	3.0
		テスト-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
	油性インクのはじき性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○
	耐衝撃性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
	鉛筆硬度		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
	加工性		0T	1T	0T	0T	1T	1T	1T	0T	0T	0T	1T	1T	4T	7T
	耐溶剤性		50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	40	50<	50<

【0046】表1中の(註)は、それぞれ下記のとおりである。

【0047】(※1)～(※6)のポリエステル樹脂は、いずれも東洋紡績(株)製のポリエステル樹脂であ

り、下記表3に示す性状値を有する。

【0048】

【表3】



表3

	T <sub>g</sub> (℃)	水 酸 基 価 (mgKOH/g)	数平均分子量
バイロンKS-1440V	3	9	19,000
バイロンKS-1730V	-1	14	22,000
バイロンKS-1860V	-8	17	32,000
バイロンKS-1450V	6	4	26,500
バイロンKS-1640V	20	10	11,100
バイロンKS-1390V	34	10	17,500

【0049】表1および表2のメラミン樹脂の欄のメラミン樹脂(\*7)~(\*13)において、ニカラックMX500、ニカラックMX600、ニカラックMX430は、いずれも三和ケミカル(株)製のメチルエーテル-n-ブチルエーテルの混合エーテル化メラミン樹脂であり、ニカラックMS95は、三和ケミカル(株)製のメチルエーテル-イソブチルエーテルの混合エーテル化メラミン樹脂であり、サイメル303およびサイメル3\*

\*27は、いずれも三井サイテック(株)製のメチルエーテル化メラミン樹脂であり、ユーバン20SEは、三井東圧化学(株)製のブチルエーテル化メラミン樹脂である。これらのメラミン樹脂の性状は下記表4のとおりである。

【0050】

【表4】

表4

	トリアジン核1個当りの 平均のメトキシ基の数(個)	数平均分子量
ニカラックMX500	4.4	約 550
ニカラックMX600	3.5	約 630
ニカラックMS95	3.5	約 630
サイメル303	5.5	約 500
サイメル327	3.5	約 500
ニカラックMX430	2.0	約 790
ユーバン20SE	0	約 2,000

【0051】(\*14)~(\*18)は、いずれも信越シリコン(株)製であって、前記一般式〔1〕で表されるシリコン化合物である。

【0052】(\*14)KF-102:式〔1〕において、側鎖に官能基として脂環式エポキシ基を有する有機基を有する。官能基当量は約3,600。

【0053】(\*15)X-22-162A:式〔1〕において、両末端に官能基としてカルボキシル基を有する有機基を有する。官能基当量は約920。

【0054】(\*16)KF-6001:式〔1〕において、両末端に官能基として水酸基を有する有機基を有する。官能基当量は約900。

【0055】(\*17)X-22-170B:式〔1〕において、片末端に官能基として水酸基を有する有機基を有する。官能基当量は約2,200。

【0056】(\*18)X-22-167B:式〔1〕において、両末端に官能基としてメルカプト基を有する有機基を有する。官能基当量は約1,700。

【0057】(\*19)PTSA中和物: p-トルエンスルホン酸のジメチルオキサゾリジンによる中和物。酸のアミンによる中和当量は1.0。

【0058】(\*20)DDBSA中和物:ドデシルベンゼンスルホン酸のジメチルオキサゾリジンによる中和物。酸のアミンによる中和当量は1.0。

【0059】表2中における試験は下記試験方法に従って行った。

耐汚染性テストー1:20℃の室内において、赤色の油性インク(マジックインキ大型赤、登録商標)で塗面に線を引き、1時間放置後、n-ブタノールを浸み込ませたガーゼにて拭き取った。拭き取った後の油性インクの

跡と油性インクを塗らなかった部分との色差 $\Delta E$  (JIS 28730 6.3.2によるハンターの色差式による色差)を測定した。色差 $\Delta E$ の値が小さいほど良好である。

耐汚染性テスト-2: 20℃の室内において、赤色の油性インク(マジックインキ大型赤、登録商標)で塗面に線を引き、20時間放置後、ティッシュペーパー(スコッティティッシュ、クレシア(株)製)にて拭き取った。拭き取った後の油性インクの跡の外観を下記基準に従って評価した。

◎: 跡が認められない。

○: 跡がわずかに認められる。

△: かなり跡が残る。

×: 跡が濃く残る。

油性インクのはじき性: 20℃の室内において、赤色の油性インク(マジックインキ大型赤、登録商標)で塗面に線を引き、引いたときの、塗面上での油性インクのはじき程度を評価した。

◎: 油性インクを玉のようにはじく。

○: 油性インクを塗った箇所全面ではじくが、玉状には 20  
ならない。

△: 部分的にはじく。

×: 全くはじかない。

耐衝撃性: JIS K-5400 8.3.2(1990)デュポン式耐衝撃性試験に準じて、落錘重量500g、撃芯の先端直径1/2インチ、落錘高さ50cmの条件にて塗装板の塗面に衝撃を加えた。ついで衝撃を加えた部分にセロハン粘着テープを貼着し、瞬時にテープを剥がしたときの塗膜の剥がれ程度を評価した。

◎: 塗面に剥がれが認められない。

×: 塗面に剥がれが認められる。

鉛筆硬度: JIS K-5400 8.4.2に規定する鉛筆引っかかり試験を行い、すり傷による評価を行った。

加工性: 20℃の室内において、塗面を外側にして試験板を180度折曲げて、折曲げ部分にフレが発生しなくなるT数を表示した。T数とは、折曲げ部分の内側に何もはさまずに180度折曲げを行った場合を0T、試験板と同じ厚さの板を1枚はさんで折曲げた場合を1T、2枚の場合を2T、……7枚の場合を7Tとした。

耐溶剤性: 20℃の室内において、メチルエチルケトン<sup>2</sup>を浸み込ませたガーゼにて塗面に約1Kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて、約5cmの長さの間を往復させた。プライマの塗膜が見えるまでの往復回数を記載した。50回の往復でもプライマ塗膜が見えないものは50<と表示した。